

## RARE EARTH-IRON-BORON PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

**Patent number:** JP6290919  
**Publication date:** 1994-10-18  
**Inventor:** HASEGAWA MUNEHISA; others: 03  
**Applicant:** HITACHI METALS LTD  
**Classification:**  
- international: H01F1/08; C22C33/02; H01F1/053  
- european:  
**Application number:** JP19930073541 19930331  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP6290919

**PURPOSE:** To reduce the cavity in a permanent magnet, and to suppress the deterioration in corrosion resistance by a method wherein the friction generating between the mold and raw material powder when a molding operation is conducted is reduced by adding the specific quantity of alkali metal stearate to rare earth-iron-boron permanent magnet alloy coarse powder.

**CONSTITUTION:** This rare earth-iron-boron permanent magnet is mainly composed in atomic % of rare earth element R (among rare-earth elements containing Y, one or two or more elements are combined) of 10 to 25%, B of 1 to 12%, and the remaining part consisting of Fe (a part of Fe is replaced at least with one or more kinds of elements selected from Co, Ni, Al, Nb, Ti, W, Mo, V, Ga, Zn and Si, if necessary). After alkali metal stearate of 0.001 to 0.2wt.% has been mixed to the alloy coarse powder, the mixture is dry- pulverized and the permanent magnet is manufactured. As a result, the lubricating property can be improved by reducing the friction between raw material powder and the wall surface of mold, or between the raw material powder, and the residual carbon quantity can be reduced.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-290919

(43)公開日 平成6年(1994)10月18日

(51)IntCl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/08	B			
C 2 2 C 33/02	J			
H 0 1 F 1/053				
			H 0 1 F 1/ 04	H
			審査請求	未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-73541

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 長谷川 統久

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社熊谷工場内

(72)発明者 谷川 茂穂

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社熊谷工場内

(72)発明者 大森 健雄

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社熊谷工場内

(74)代理人 弁理士 大場 充

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 希土類-鉄-ボロン系永久磁石およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 潤滑剤を少量添加するだけで成形時の金型と原料粉末との間の摩擦を減少させ磁気特性を向上させる。

【構成】 本発明は、原子百分比で希土類元素R (Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の組み合わせ) が10~25%、ボロンBが1~12%含み残部が鉄Feを主成分とし、Feの一部を必要に応じてCo, Ni, Al, Nb, Ti, W, Mo, V, Ga, Zn, Siから選択される少なくとも1種以上の元素で0~15%の範囲で置換した希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金粗粉にステアリン酸金属塩を添加混合した後乾式で微粉砕する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子百分比で希土類元素R（Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の組み合わせ）が10～25%、ボロンBが1～12%含み残部が鉄Fe（Feの一部を必要に応じてCo, Ni, Al, Nb, Ti, W, Mo, V, Ga, Zn, Siから選択される少なくとも1種以上の元素で0～15%の範囲で置換することでもできる）を主成分とする焼結体であって、配向度が99.5%以上、永久磁石鏡面研磨面1mm<sup>2</sup>における5μm以上の大きさの果が150個以下であることを特徴とする希土類-鉄-ボロン系永久磁石。

【請求項2】 C含有量が0.1wt.%以下である請求項1に記載の希土類-鉄-ボロン系永久磁石。

【請求項3】 原子百分比で希土類元素R（Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の組み合わせ）が10～25%、ボロンBが1～12%含み残部が鉄Fe（Feの一部を必要に応じてCo, Ni, Al, Nb, Ti, W, Mo, V, Ga, Zn, Siから選択される少なくとも1種以上の元素で0～15%の範囲で置換することでもできる）を主成分とする希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金粗粉にステアリン酸金属塩を0.001～0.2wt.%添加混合した後、乾式で微粉砕すること

を特徴とする希土類-鉄-ボロン系永久磁石の製造方法。

【請求項4】 ステアリン酸金属塩の添加量が、0.02～0.08wt.%である請求項3に記載の希土類-鉄-ボロン系永久磁石の製造方法。

【請求項5】 金属塩として、Zn, K, Ca, Al, Fe, Cu, Ni, Coから選択される少なくとも1種以上の元素を用いた請求項3または4に記載の希土類-鉄-ボロン系永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は希土類-鉄-ボロン系永久磁石の製造方法において、潤滑剤を少量添加するだけで成形時の金型と原料粉末との間の摩擦を減少させ磁気特性を向上させるとともに耐食性を向上させる技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器や精密機器の小型化、軽量化の市場傾向に伴い、永久磁石においては従来のアルニコやフェライト磁石に代わり希土類磁石が多く分野で利用されるようになってきた。希土類永久磁石の中でも、特に、高いエネルギー積が得られる希土類-鉄-ボロン系磁石の需要が増加しており、従来以上に高エネルギー積でかつ高保磁力が要求される傾向にある。希土類-鉄-ボロン系磁石の磁気特性を改善する試みは、種々検討されており、種々添加元素による発明は多数開示されている。また、従来の粉末冶金法に代わる手法である超急冷法による希土類-鉄-ボロン系磁石の発明も多数

開示されている。超急冷法では、粉末冶金法とは違い、高いエネルギー積を得るために熱間で据え込み加工や押し出し加工などの塑性加工を必要とし製造コストがかさむために実用的ではない。それゆえ、現在、市場で実用化されているエネルギー積が30MGOe以上の特性を有する希土類-鉄-ボロン系磁石のほとんどは粉末冶金法を利用し製造されている。

【0003】ところで、この希土類-鉄-ボロン系焼結磁石を粉末冶金法により製造する方法は、目的組成に希土類-鉄-ボロン系合金を溶解し、これを平均粒子径が1～50μm程度の粉末に微粉砕した後、磁場中で成形し、焼結、熱処理の工程を経る方法が一般的である。この工程の中で、溶解鑄造インゴットから磁界中成形するための微粉末を得る方法には、ジョークラッシャー、ディスクミル、ジェットミル、ボールミルなどを用いて機械的粉砕により製造する方法および特開昭60-63304号などで開示されているように希土類-鉄-ボロン系磁石溶解鑄造インゴットに水素を吸蔵させ平均粒子径が500μm以下に自然崩壊させ、その粗粉をジェットミルなどにより微粉砕する方法がある。この水素を吸蔵させ平均粒子径が500μm以下に粉砕する方法は、機械的粉砕よりも1/4程度の時間で、所定粒度の微粉砕粉を得ることができ、粉砕時間の短縮、粉砕歩留、粉砕能率が向上するという特徴があり、現在では、希土類-鉄-ボロン系磁石粉末の製造方法として一般に行われている。成形工程においては、平均粒子径が1～50μmの微粉砕粉をダイス、下パンチで形成する成形空間に充填した後上パンチが下降して原料粉末の圧密を終了するまで配向磁場を原料粉末に印加し続けることにより配向を行っていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、希土類-鉄-ボロン系永久磁石原料粉末の成形においては成形時における金型内壁と原料粉末あるいは成形体との間の摩擦がはなはだしく、時には原料粉末が金型内壁に付着し金型かじりが発生しダイスの交換を頻繁にしなければならず、成形作業能率の低下、金型代の出費増をもたらしていた。そこで、原料粉末と金型との摩擦を低減するために、金型壁面に高級脂肪酸などの潤滑剤を塗布する方法が提案されている。しかし、潤滑剤を金属壁面に塗布する方法は手間がかかり作業能率を低下させる。本出願人は特開昭61-214402号に平均粒子径が1～50μmの微粉砕粉にステアリン酸亜鉛を添加混合し、この混合粉を成形することを要旨とする方法を提案した。この方法によると、作業能率を低下させることなく原料粉末と金型の摩擦を低減することができる。しかし、特開昭61-214402号の方法による永久磁石を注意深く観察したところ、永久磁石中に存在する果の数が多く、そのような磁石は耐食性が劣るということを知見した。そこで本発明は、成形時の金型と原料粉末と

3

の間の摩擦を減少させ磁気特性を向上させるとともに、磁石中の巣を低減して耐食性の劣化を防止することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本永久磁石の製造方法は、原子百分比で希土類元素R（Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の組み合わせ）が10～25%、ボロンBが1～12%含み残部が鉄Fe（Feの一部を必要に応じてCo、Ni、Al、Nb、Ti、W、Mo、V、Ga、Zn、Siから選択される少なくとも1種以上の元素で0～15%の範囲で置換することもできる）を主成分とする希土類-鉄-ボロン系永久磁石合金粗粉にステアリン酸金属塩を0.001～0.2wt.%添加混合した後、乾式で微粉砕することとを特徴とする。本発明のステアリン酸金属塩としては、Zn、K、Ca、Al、Fe、Cu、Ni、Coから選択される少なくとも1種以上の元素を用いることができる。

【0006】以上の本発明製造方法によると、原子百分比で希土類元素R（Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の組み合わせ）が10～25%、ボロンBが1～12%含み残部が鉄Fe（Feの一部を必要に応じてCo、Ni、Al、Nb、Ti、W、Mo、V、Ga、Zn、Siから選択される少なくとも1種以上の元素で0～15%の範囲で置換することもできる）を主成分とする焼結体であって、配向度が99.5%以上、永久磁石鏡面研磨面1mm<sup>2</sup>における5μm以上の大きさの巣が150個以下の磁石が得られる。なお、本発明における配向度とは、後述の実施例で示す数式で求められるものとする。

【0007】

【作用】本発明は、前記特開昭61-214402号とは異なり、粗粉にステアリン酸金属塩を添加した点に特徴がある。そうすることにより、磁石中の巣を低減し耐食性の劣化が抑制された。また、微粉に添加した場合に比べ、配向度が向上することも確認された。本発明により以上のような効果が得られる理由は明かでないが、粗粉にステアリン酸金属塩を添加した後に微粉砕を行うため、ステアリン酸金属塩の微粉末に対する分散度が向上したことに起因するものと推測される。本発明では潤滑剤としてステアリン酸金属塩を採用するが、この金属イオンと希土類-鉄-ホウ素系磁石合金との結合しやすさを利用し、他端のC、H、Oで構成される基で潤滑性を向上させる。その結果、潤滑剤としてのステアリン酸金属塩の添加を少量に抑えることができる。この場合、磁石中に残存する炭素量が低減され、磁気特性に悪影響を及ぼす希土類炭化物の生成を抑制できる。

【0008】以下、本発明の詳細を説明する。まず、本発明の対象となる磁石溶解鋳造インゴット組成は希土類元素（Yを含む希土類元素のうち1種または2種以上の

4

組み合わせ）が10～25%、ボロンを必須元素として1～12原子%含み残部がFeを主成分とし、Feの一部を必要に応じてCo、Ni、Mn、Al、Nb、Zr、Ti、W、Mo、V、Ga、Zn、Si他の元素で0～15原子%の範囲で置換した希土類-鉄-ボロン系の永久磁石合金である。この溶解鋳造インゴットを金属面が露出するように破断したのち、破断塊を密閉容器内に収容した後、該容器内に水素ガスを供給し、溶解鋳造インゴットを自然崩壊させ平均粒子径が50～1000μmの粗粉にする。粗粉の酸化に対する活性度を下げるために、水素処理後、粗粉を真空中またはアルゴンガス中100～900℃で脱水素処理しても良い。また、粗粉の作製には鋳造インゴットをジョークラッシャー、ブラウンミル等で機械的に粉砕しても良い。

【0009】次に、この粗粉にステアリン酸金属塩を添加混合した後、ジェットミルなどの乾式粉碎機により平均粒子径が1～50μmに微粉砕する。得られた微粉砕粉をダイスと下パンチで形成される成形空間内に充填した後、配向磁場を印加して圧密成形を行い成形体を作製する。成形体は真空中あるいは窒素、Arガス等の非酸化性雰囲気にて1000～1200℃の範囲内の温度で焼結され、350℃～焼結温度の範囲内の温度で熱処理され永久磁石が作製される。

【0010】次いで、限定理由について示す。ステアリン酸金属塩を採用すると金属イオンが希土類-鉄-ホウ素系磁石粉末と結合しやすく、他端のC、H、Oで構成される基同志の間における潤滑性で摩擦が低減すると考えられる。それゆえ、少量の添加により原料粉末と金型壁面との摩擦、原料粉末同志の摩擦を低下させる。また、添加量は、0.001wt.%未満では添加効果が十分でなく、また0.2wt.%を越えると成形体強度が低下し成形体にはがれが生じ易く、その結果ハンドリングが難しく量産性に欠けるので0.001～0.2wt.%とする。添加効果を顕著に得るためには0.02wt.%以上添加することが望ましく、高い磁気特性を望む場合には炭素含有量が高くなることを考慮すると0.08wt.%以下とするのが望ましい。

【0011】次に、ステアリン酸金属塩の添加方法であるが、粗粉に添加混合した後乾式で微粉砕する方が微粉で添加混合したものよりもステアリン酸金属塩の分散性も良く、しかも磁気特性の向上および金型かじり、磁石中に存在する巣の数の低減効果が顕著に見られ、巣の数の低減により耐食性も向上する。永久磁石鏡面研磨面1mm<sup>2</sup>における5μm以上の大きさの巣の数であるが、5μm以上の巣の数が150個を越えると耐食性が著しく低下する。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

5

【0013】(実施例) Nd30.0wt.%, Dy 2.0wt.%, Al0.3wt.%, Nb1.0wt.%, B1.0wt.%残部Feよりなる磁石合金を不活性雰囲気中で高周波溶解し鑄造インゴットを得た。このインゴット1.5kgを50mm角以下に破断した後、破断塊を密閉容器内に挿入し水素ガスを20分間流入させて空気と置換し、1kg/cm<sup>2</sup>の水素ガスで2時間処理し平均粒子径が500μm以下にした。この粗粉1.2kgに粗粉重量の0.03wt.% (実施例1)、0.07wt.% (実施例2)、0.10wt.% (実施例3)、0.40wt.% (比較例1) のステアリン酸亜鉛を添加し、V型混合機により10分間混合した。次に、この粗粉をジェットミルを用いて微粉碎し平均粒子径が3.8μmの粉末を得て成形用原料を作製した。この原料粉末をダイス、下パンチで形成される成形空間内に充填し、約10kOeの配向磁場で配向させ、2ton/cm<sup>2</sup>にて加圧成形した。成形体を1080℃、2時間の条件で焼結し、600℃、2時間の熱処理を施し永久磁石を作製した。これらの永久磁石の磁気特性、配向度および成形体強度等を表1および表2に、永久磁石鏡面研磨面1mm<sup>2</sup>を倍率50倍の実体顕微鏡観察した時の5μm以上の大きさの巣の数を表3に示す。

【0014】(比較例2) Nd30.0wt.%, Dy 2.0wt.%, Al0.3wt.%, Nb1.0wt.%, B1.0wt.%残部Feよりなる磁石合金を不活性雰囲気中で高周波溶解し鑄造インゴットを得た。このインゴット1.5kgを50mm角以下に破断した後、破断塊を密閉容器内に挿入し水素ガスを20分間流入させて空気と置換し、1kg/cm<sup>2</sup>の水素ガスで2時間処理し平均粒子径が500μm以下にした。この粗粉1.2kgをジェットミルを用いて微粉碎し平均粒子\*

6

\*径が4.5μmの粉末を得て成形用原料を作製した。この原料粉末をダイス、下パンチで形成される成形空間内に充填し、約10kOeの配向磁場で配向させ、2ton/cm<sup>2</sup>にて加圧成形した。成形体を1080℃、2時間の条件で焼結し、600℃、2時間の熱処理を施し永久磁石を作製した。これらの永久磁石の磁気特性、配向度および成形体強度等を表1および表2に、永久磁石鏡面研磨面1mm<sup>2</sup>を倍率50倍の実体顕微鏡観察した時の5μm以上の大きさの巣の数を表3に示す。

【0015】(比較例3) Nd30.0wt.%, Dy 2.0wt.%, Al0.3wt.%, Nb1.0wt.%, B1.0wt.%残部Feよりなる磁石合金を不活性雰囲気中で高周波溶解し鑄造インゴットを得た。このインゴット1.5kgを50mm角以下に破断した後、破断塊を密閉容器内に挿入し水素ガスを20分間流入させて空気と置換し、1kg/cm<sup>2</sup>の水素ガスで2時間処理し平均粒子径が500μm以下にした。この粗粉をジェットミルを用いて微粉碎し平均粒子径が3.7μmの粉末にした。次に、この微粉碎粉1.2kgに0.03wt.%のステアリン酸亜鉛を添加し、V型混合機により10分間混合し成形用原料を作製した。この原料粉末をダイス、下パンチで形成される成形空間内に充填し、約10kOeの配向磁場で配向させ、2ton/cm<sup>2</sup>にて加圧成形した。成形体を1080℃、2時間の条件で焼結し、600℃、2時間の熱処理を施し永久磁石を作製した。これらの永久磁石の磁気特性、配向度および成形体強度等を表1および表2に、永久磁石鏡面研磨面1mm<sup>2</sup>を倍率50倍の実体顕微鏡観察した時の5μm以上の大きさの巣の数を表3に示す。

【0016】

【表1】

ステアリン酸 亜鉛添加量[wt. %]	Br [kG]	Hc [kOe]	(BH) <sub>m</sub> [MGoe]	配向度*2) [%]	炭素量 [wt. %]	備 考
0.00	12.4	17.0	86.5	99.4	0.02	比較例
0.03	12.5	17.4	87.9	99.7	0.04	実施例
0.07	12.7	16.3	88.8	99.8	0.06	実施例
0.10	12.7	16.1	88.6	99.7	0.08	実施例
0.40	3.4	0.2	0.3	91.6	0.28	比較例
0.03*1)	12.4	16.5	86.5	99.4	0.28	比較例

\*1) 比較例3 (微粉碎粉に0.03wt.%ステアリン酸亜鉛を添加混合)

\*2)  $Br_H / (Br_H^2 + Br_{\perp}^2)^{1/2} \times 100$

【0017】

50 【表2】

7 ステアリン酸 亜鉛添加量 [wt. %]	成形体強度 [kg]	成形体 はがれ	金型 <sup>*3)</sup> かじり	備 考
0. 0 0	32.6	無	有	比較例
0. 0 3	25.8	無	無	実施例
0. 0 7	12.7	無	無	実施例
0. 1 0	7.4	無	無	実施例
0. 4 0	2.0	有	無	比較例
0. 0 3 <sup>*1)</sup>	30.8	無	有	比較例

\* 1) 比較例 3 (微粉碎粉に 0. 0 3 w t. % ステアリン酸亜鉛を添加混合)

\* 3) 成形体を 5 0 個作製した時の金型のかじり、傷 等

[0018]

\* \* [表3]

ステアリン酸 亜鉛添加量 [wt. %]	5 $\mu$ m 以上の巣の数 <sup>*4)</sup> [ 個 ]	耐食性 <sup>*5)</sup>	備 考
0. 0 0	1 8 0	×	比較例
0. 0 3	7 0	○	実施例
0. 0 7	4 0	○	実施例
0. 1 0	2 5	○	実施例
0. 0 3 <sup>*1)</sup>	1 6 0	△	比較例

\* 1) 比較例 3 (微粉碎粉に 0. 0 3 w t. % ステアリン酸亜鉛を添加混合)

\* 4) 永久磁石鏡面研磨面を倍率 5 0 倍の実体顕微鏡観察した時の 5  $\mu$  m 以上の大きさの巣の数

\* 5) 耐食性の評価

エポキシ電着塗装後、1 2 0 °C、1 0 0 % R H、2 a t m の環境下に 3 6 時間放置し、下記基準により目視で評価

○: 変化ナシ

△: エッジ部フクレ発生

×: 全面フクレ発生

[0019]

【発明の効果】本発明によれば、原料粉末と金型壁面あるいは原料粉末同志の摩擦低減により潤滑性も向上し永久磁石の配向度も向上し、工業上その利用価値は極めて

高いものである。また、ステアリン酸金属塩の添加を少量に抑えることができ磁石中に残存する炭素量も抑制でき非磁性相も低減できる。

フロントページの続き

(72)発明者 萩 千敏

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式  
会社熊谷工場内